

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年6月12日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/049216 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/58, 4/02, 4/62, 10/40 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12283 (72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2002年11月25日 (25.11.2002) (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大河内 正也 (OKOCHI,Masaya) [JP/JP]; 〒536-0001 大阪府大阪市城東区古市3-13-10-201 Osaka (JP). 川建裕 (KAWATATE,Yutaka) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46-1-106 Osaka (JP). 田中亮一 (TANAKA,Ryoichi) [JP/JP]; 〒595-0006 大阪府泉大津市東助松町1-2-25 Osaka (JP). 井上薰 (INOUE,Kaoru) [JP/JP]; 〒573-0066 大阪府枚方市伊賀西町2番1-1108 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

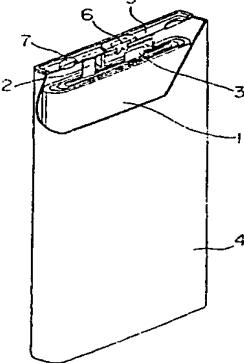
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2001-373271 2001年12月6日 (06.12.2001) JP

[統葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A lithium ion secondary cell having a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, wherein the positive electrode contains a positive electrode active material and a binder, and the positive electrode active material comprises a lithium-containing composite oxide represented by a chemical formula: $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_bO_c$, wherein M represents at least one selected from among Ni, Mn and Al, $0 \leq a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.025$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0.85 \leq b \leq 1.1$, and $1.8 \leq c \leq 2.1$.

(57) 要約:

正極、負極および非水電解質からなり、前記正極は、正極活物質と、
結着剤とを含み、前記正極活物質は、化学式
 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_bO_c$ (Mは、Ni、MnおよびAlより選
ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、
 $0.005 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、
 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有
複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池。

WO 03/049216 A1



(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII,Kazuo et al.): 〒541-0041
大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:

一 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

明 細 書

リチウムイオン二次電池

技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特にその正極に関する。

背景技術

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源を担う小型、軽量で高エネルギー密度を有する電池への要望が高まっている。とりわけリチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有することから、ノートパソコン、携帯電話、AV機器などの電源として、今後の大きな成長が期待されている。これまで主流を占めていた、アルカリ水溶液の電解液を含むニッケルーカドミウム蓄電池あるいはニッケルー水素蓄電池は、リチウムイオン二次電池に置き換わりつつある。

リチウムイオン二次電池の正極活物質には、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物が用いられている。これらの正極活物質は、充放電を行うことにより膨張・収縮を繰り返す。そして、結晶構造の破壊や粒子の割れが発生するため、充放電サイクルに伴う容量低下や内部抵抗の増加を生じる。このような問題を鑑み、複合酸化物内のコバルトまたはニッケルの一部を、異なる元素で置換することにより、結晶構造の安定化を図ることが検討されている。

例えば、特許第3162437号公報、特開平5-242891号公報および特開平6-168722号公報は、複合酸化物内のコバルトの

一部を、マグネシウムなどの異なる元素で置換することにより、電池のサイクル特性や安全性が向上すると報告している。しかし、サイクル特性の劣化を抑制することができる反面、上記の正極活物質を含む電池を例えば充電状態で85°Cで3日間保存した場合、ガス発生量が増加するという問題がある。特に、角薄型または薄型の電池ケースを有する電池の場合、円筒型電池に比べて電池ケースの強度が低いため、ガス発生により、電池厚みが増加して、規格から外れることがある。

ガス発生量が増える原因は、現在のところ確かではないが、コバルトの一部をマグネシウムで置換した正極活物質は、電子伝導性が高く、活物質表面が活性であるため、非水電解質との反応性が高まり、非水電解質の分解が促進されていると考えられる。

発明の開示

本発明者らは、正極活物質中のマグネシウムの含有率について鋭意検討を行った。その結果、活物質の導電性を向上させるとともに高温保存時におけるガス発生量が大きく低減するマグネシウムの含有率を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、正極、負極および非水電解質からなり、前記正極は、正極活物質と、結着剤とを含み、前記正極活物質は、化学式 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_{b}O_c$ (Mは、Ni、MnおよびAlより選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.18 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池に関する。

本発明の好ましい態様においては、前記リチウムイオン二次電池は、さらに、前記正極、前記負極および前記非水電解質を収容する電池ケー

スを有し、前記電池ケースは、角薄形または薄形である。

前記電池ケースには、金属板からなる電池缶、ラミネートシートからなる外装体などが含まれる。

角薄形の電池には、例えば松下電池工業（株）のCGA533048などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

本発明は、特に、前記電池ケースが、アルミニウムまたはアルミニウムを含む合金からなる場合に有効である。

前記正極は、さらに、前記正極活物質100重量部あたり、3重量部以下の導電剤を含むことが好ましい。

前記正極に含まれる前記結着剤の量は、前記正極活物質100重量部あたり、1重量部以上4重量部以下であることが好ましい。

前記結着剤には、ポリフッ化ビニリデンを用いることが好ましい。前記ポリフッ化ビニリデンの重量平均分子量は150000以上350000以下であることが好ましい。

本発明は、特に、前記非水電解質が、非水溶媒と、リチウム塩とからなる場合に有効である。また、本発明は、特に、前記非水溶媒が、 γ -ブチロラクトンおよび／または γ -ブチロラクトン誘導体からなる場合に有効である。

前記負極は、炭素粒子を含むことが好ましい。また、前記炭素粒子は、核粒子および前記核粒子表面の少なくとも一部を被覆する非晶質炭素からなり、前記核粒子が黒鉛からなることが好ましい。

ラミネートシートからなる外装体は、例えば、金属箔と、その少なくとも片面に設けられた樹脂層とからなる。前記金属箔には、例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを含む合金が用いられる。

金属箔は、例えば、電解液や水分を遮断し、光を遮断する役割を果たす。金属箔の厚さは20～50 μm であることが好ましい。

外装材の外側の樹脂層には、外装材の耐電解液性および機械的強度を確保する観点から、厚さ 10～50 μm のポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、伸延処理したポリアミド等を用いることが好ましい。これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

外装材の内側の樹脂層には、熱溶着性および短絡防止のための絶縁性を確保する観点から、厚さ 20～50 μm のポリオレフィン樹脂、酸変性したポリオレフィン樹脂等を用いることが好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンとの共重合体等が挙げられる。

本発明によれば、高温保存時のガス発生量が少なく、かつ、レート特性に優れたりチウムイオン二次電池を提供することが可能である。

また、本発明によれば、強度の低い電池ケースを用いた場合でも、高温保存時における電池厚みの増加を抑制することが可能である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の角薄型電池の一例の一部を切り欠いた斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、化学式 $L_{i,a}(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_{b}O_c$ (Mは、Ni、Mn および Al より選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を用いる。

マグネシウムの含有率を示す x 値が 0.005 未満になると、マグネシウムの含有率が少なすぎるために活物質の導電性の向上が不十分とな

り、レート特性が向上しない。一方、 x 値が 0.025 より大きい場合、高温保存後のガス発生量が多くなり、特に、アルミニウムやアルミニウム合金からなる電池缶を有する角薄型電池もしくはラミネートシートからなる外装体を有する薄型電池では、電池の膨れが大きな問題となる。従って、マグネシウムの含有率を示す x 値が

$0.005 \leq x \leq 0.025$ の場合において、導電性が高くて高温保存時におけるガス発生量の少ない正極活物質が得られる。

前記複合酸化物は、元素 M として、Ni、Mn および Al より選ばれる少なくとも 1 種を含むことができる。Ni を含む複合酸化物は、低コストで製造でき、耐熱性が向上する。また、Mn および／または Al を含む複合酸化物は、耐熱性が向上し、電池のサイクル特性が改善される。ただし、元素 M の含有率を示す y 値が、0.25 より大きくなると、次のようなデメリットが生じる。すなわち、Ni が過剰の場合には、電池のサイクル寿命特性が低下したり、高温保存時のガス発生量が増加したりする。また、Mn および／または Al が過剰の場合には、活物質の充放電容量が低下したり、活物質粒子のタップ密度が低下して、正極容量が下がったりする。このことから、M の含有率を示す y 値は、 $0 \leq y \leq 0.25$ を満たす必要がある。

前記正極活物質は、例えば、少なくともリチウム塩と、マグネシウム塩と、コバルト塩とを、酸化雰囲気下で高温で焼成することにより、得ることができる。正極活物質を合成するための原料としては、以下のものを用いることができる。

リチウム塩としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。

マグネシウム塩としては、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸

マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔥酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウムを用いることができる。

コバルト塩としては、酸化コバルト、水酸化コバルト等を用いることができる。

また、正極活物質は、共沈法によりマグネシウムや元素Mを含有する水酸化コバルトを作製した後、これをリチウム塩と混合し、焼成することによっても得ることができる。

正極活物質を、結着剤、分散媒等と混合することにより、正極合剤を得ることができる。また、正極合剤には、少量の導電剤を含ませることが好ましい。

前記導電剤には、構成された電池内において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でも用いることができる。例えば、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、導電性炭素繊維などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの導電剤のなかでは、カーボンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維が特に好ましい。

本発明で用いる正極活物質は、導電性が高いため、正極合剤に含ませる導電剤の量を、正極活物質100重量部あたり3.0重量部以下にすることが好ましい。これにより、電池の高温保存時における導電剤表面での非水電解質の分解が少なくなり、高温保存後の容量低下が抑制される。また、導電剤の量が少ない場合には、導電剤を被覆するために必要な結着剤の量を低減できる。具体的には、結着剤の量を、正極活物質100重量部あたり、4重量部以下にしても、十分な極板強度を得ることが可能になる。また、絶縁性の結着剤を少なくすることによって、電

池の負荷特性が向上し、サイクル特性も向上するという相乗効果が得られる。ただし、結着剤が、正極活物質 100 重量部あたり、1 重量部未満になると、充分な極板強度を得ることが困難になる。

前記結着剤には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよく、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの中では、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) が好ましく、特に P V d F が好ましい。なかでも分子量

150000 以上の P V d F を用いた場合には、結着強度が向上し、極めて少量でも十分な極板強度が得られる。この場合、絶縁性の結着剤をさらに低減できることから、電池の負荷特性がさらに向上し、サイクル特性が大きく向上するという相乗効果が得られる。一方、P V d F の分子量が 350000 以上になると、負荷特性が低下し始め、サイクル特性が徐々に低下する傾向がある。

前記分散媒には、水系分散媒や N-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散媒を用いることができる。

本発明で用いる非水電解質は、非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とからなることが好ましい。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等の γ -ブチロラクトン誘導体類、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、

ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

前記非水溶媒には、 γ -ブチロラクトンまたは γ -ブチロラクトンの誘導体を含有させることができが好ましい。本発明に係る正極活物質は、通常よく使用されている環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む非水電解質と組み合わせると、高温保存時に発生するガス量が多くなる傾向がある。一方、 γ -ブチロラクトンまたは γ -ブチロラクトンの誘導体を含む非水電解質の場合、高温保存時のガス発生量が少量に抑えられる。これは、 γ -ブチロラクトンまたは γ -ブチロラクトンの誘導体が、正極表面に被膜を形成し、ガス発生反応を抑制するためと考えられる。

このような効果は、 γ -ブチロラクトンまたは γ -ブチロラクトンの誘導体の非水溶媒における含有率が0.5重量%以上であれば得ることができる。 γ -ブチロラクトンの含有率が0.5重量%未満では、高温保存下における正極表面での被膜形成が不十分となり、前記効果が得られない。

本発明において特に好ましい溶媒は、 γ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、環状カーボネートとの混合溶媒であり、さらに鎖状カーボネートを含んでもよい。ビニレンカーボネートの含有率は、例えば混合溶媒中、20体積%以下、さらには5体積%以下が好ましい。

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、少なくとも LiPF_6 を用いることが好ましい。

非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されないが、0.2～2 mol/L で好ましく、0.5～1.5 mol/L であることが特に好ましい。

本発明で用いる負極には、リチウムイオンを吸蔵・放出できる材料を特に限定なく用いることができる。好ましい負極材料として、例えば、リチウム合金、炭素材料、無機酸化物、無機カルコゲナイト、窒化物、金属錯体、有機高分子化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。例えば、リチウムと炭素材料、リチウムと無機酸化物、リチウムと炭素材料と無機酸化物との組み合わせなどが好ましい。これらの負極材料を用いることにより、電池に、高容量、高放電電位、高い安全性、高いサイクル特性等を与えることができる。

前記リチウム合金としては、 Li-Al 、 Li-Al-Mn 、 Li-Al-Mg 、 Li-Al-Sn 、 Li-Al-In 、 Li-Al-Cd 、 Li-Al-Te 、 Li-Ga 、 Li-Cd 、 Li-In 、 Li-Pb 、 Li-Bi 、 Li-Mg などが挙げられる。リチウム合金中のリチウムの含有率は 10 重量% 以上であることが好ましい。

前記炭素材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒

鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系炭素纖維、気相成長炭素纖維、不定形炭素、有機物焼成体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。尚、炭素材料には、炭素以外に、O、B、P、N、S、SiC、B₄Cなどの異種元素や化合物を含んでもよい。異種元素や化合物の含有率は0～10重量%が好ましい。

前記無機酸化物としては、例えば、チタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物、鉄酸化物等が挙げられる。また、前記無機カルコゲナイトとしては、例えば、硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等が挙げられる。前記有機高分子化合物としては、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物が挙げられる。前記窒化物としては、コバルト窒化物、銅窒化物、ニッケル窒化物、鉄窒化物、マンガン窒化物等が挙げられる。これらの負極材料のうちでは、特に、炭素材料が好ましい。

また、炭素材料のなかでは、特に、黒鉛を含む核粒子および前記核粒子表面の少なくとも一部を被覆する非晶質炭素からなる炭素粒子が好ましい。この炭素粒子において、核粒子と非晶質炭素との重量比率は98:2～70:30であることが、容量の観点から好ましい。この炭素粒子を用いる場合、正極から溶出するマグネシウムが表面の非晶質炭素中に取り込まれるため、黒鉛の層間にマグネシウムが挿入されることによる負極特性の劣化を防ぐことができる。このため、高温保存後の容量低下がさらに改善される。

前記負極材料を、結着剤、分散媒等と混合することにより、負極合剤を得ることができる。結着剤や分散媒には、正極の作製で用いるものと、同様のものを用いることができる。

正極は、例えば金属箔等からなる集電体上に、正極合剤を塗布し、圧延し、乾燥することにより、得ることができる。また、負極は、例えば金属箔等からなる集電体上に、負極合剤を塗布し、圧延し、乾燥することにより、得ることができる。正極や負極がシート状の場合、合剤層は集電体の両面に設けることが好ましい。なお、片面の合剤層が、複数層から構成されていてもよい。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。

以下、図面を参照しながら本発明を実施例に基づいて説明する。

図1に、実施例で作製した角薄型リチウムイオン二次電池の一部を切り欠いた斜視図を示す。なお、ここでは角薄型リチウムイオン二次電池を作製したが、本発明の電池の形状は、これに限定されるものではない。本発明は、例えば、薄型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、偏平型の電池や、電気自動車等に用いる大型電池にも適用可能である。

実施例 1

〈マグネシウム含有率の検討〉

(i) 正極活物質の調製

それぞれ所定の濃度で硫酸コバルトおよび硫酸マグネシウムを溶解させた混合水溶液を反応槽に連続供給し、水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウム水溶液を連続滴下して、活物質の前駆体、すなわち $(\text{Co}_{\text{p}}\text{Mg}_{\text{q}})(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成した。pとqの値は表1に示す。

この前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとコバルトとマグネシウムのモル比が、1:p:qになるように混合し、混合物を600℃で10

時間仮焼成した後、粉碎した。次いで、粉碎された焼成物を 900℃で再度 10 時間焼成し、粉碎し、分級した結果、化学式 $Li(Co,Mg_a)O_2$ で表される正極活物質を得た。

比較例には、通常の製造法で作製した $LiCoO_2$ を使用した。

(ii) 正極の作製

この正極活物質 100 重量部に対し、導電剤としてアセチレンブラックを 4.0 重量部混合し、さらに結着剤として 2 重量部の分子量 300000 のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を所定量の N-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を加え、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。正極合剤は、厚さ 15 μm のアルミニウム箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて全体を圧延し、所定寸法に裁断し、正極を得た。

(iii) 負極の作製

平均粒径 20 μm の鱗片状黒鉛 100 重量部に対し、増粘剤として 1 重量部のカルボキシメチルセルロースを所定量の水に溶解した水溶液を加え、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムを 2 重量部加えて、攪拌・混合し、ペースト状の負極合剤を得た。負極合剤は、厚さ 10 μm の銅箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、全体を圧延ローラを用いて圧延し、所定寸法に裁断し、負極を得た。

(iv) 電池の組立

作製した正極と負極とを、厚さ 20 μm の微多孔性ポリエチレンからなるセパレータを介して、断面が長円形になるように捲回し、極板群 1 を構成した。正極と負極には、それぞれ正極リード 2 および負極リード 3 の一端を溶接した。極板群 1 の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、図 1 に示されるように、アルミニウム製の角薄型ケース 4 内に挿入した。図 1 には、絶縁リングは示されていない。正極リード 2 の

他端は、アルミニウム製封口板5にスポット溶接した。負極リード3の他端は、封口板5の中央部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接した。電池ケース4の開口端部と封口板5とをレーザー溶接し、所定量の非水電解質を封口板にある注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓7で塞ぎ、レーザー溶接した。

非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に、1.0 mol/lの濃度でLiPF₆を溶解して調製した。

完成した電池は、533048タイプ、すなわち幅30mm×高さ48mm×厚み5.3mmである。正極活物質にLiCoO₂を用いた場合に700mAhの容量となるように電池を設計した。

[電池の評価]

実施例1で得られた電池の特性を比較した。

(i) レート特性

まず、充電電圧4.20V、充電最大電流700mAの定電圧充電と、放電電流700mA、放電終止電圧3.0Vの定電流放電を、20°C環境下で2サイクル行い、2サイクル目の放電容量(以下、放電容量Aという)を確認した。

その後、上記と同一条件で充電した電池を、放電電流を1400mAとしたこと以外は2サイクル目と同一条件で放電し、放電容量(以下、放電容量Bという)を確認した。

放電容量Aに対する放電容量Bの割合(%)を求め、レート特性を比較した。結果を表1に示す。

(ii) 高温保存特性

次いで、2サイクル目と同一条件で電池の充放電を1サイクル行い、

再び電池を充電した。その後、充電状態の電池を 85 °C で 3 日間保存した。保存後の電池を再び 20 °C で、上記と同一条件で 2 サイクル充放電し、高温保存後の容量維持率を求めた。保存前の放電容量を 100 % とした場合の高温保存後 2 サイクル目の放電容量の割合を、容量維持率として表 1 に示す。

また、保存後の電池を放冷した後に電池厚みを測定し、保存前の電池厚みに対する增加分(単位: mm)を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

	p:q	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)	レート特性 (%)
電池 a	1:0	82	0.29	79
電池 b	0.995:0.005	81	0.37	90
電池 c	0.99 :0.01	80	0.48	91
電池 d	0.98 :0.02	80	0.59	92
電池 e	0.975:0.025	76	1.02	93
電池 f	0.97 :0.03	75	1.33	94
電池 g	0.95 :0.05	70	2.04	94

表 1 の電池 a ~ g の電池特性を比較すると、マグネシウムをコバルトとマグネシウムとの合計量に対して 0.5 ~ 2.5 モル% の範囲で添加した正極活物質を用いた場合に、高温保存後の容量維持率と保存後の電池厚みの両方において良好な結果が得られている。

マグネシウムを添加しない電池 a も容量維持率および保存後の電池厚みは良好であったが、レート特性がマグネシウムを添加した電池 b ~ g に比べて低かった。

また、マグネシウムの添加量が過多の電池 f ~ g は、容量維持率が低

く、保存後の電池厚みが1.3mm以上も増加し、不満足な結果であった。

実施例2

＜導電剤量の検討＞

実施例1でかなり良好な特性が得られた電池dの活物質を用い、活物質重量に対する導電剤量（重量%）を表2に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様の電池を作製し、同様の試験を行った。結果を表2に示す。

表2

	導電剤量 (重量%)	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)
電池h	0	77	0.25
電池i	1	81	0.32
電池j	2	82	0.42
電池k	3	81	0.51
電池l	5	75	1.12

表2において、容量維持率は、導電剤量が活物質量に対して2重量%の場合に最も高く、ついで1もしくは3重量%、0重量%、5重量%の順で高くなっている。導電剤量が0重量%の場合に容量維持率が比較的低くなっているのは、活物質表面に非水電解質の分解生成物が付着して、正極の導電性が低下したためと考えられる。一方、導電剤量が2重量%の場合に比べて3重量%、5重量%の場合に容量維持率が低くなっているのは、導電剤上で非水電解質の分解などの副反応が起こり、導電剤表面に分解生成物が付着して導電性が低下したためと考えられる。一方、

電池厚みの観点からは、導電剤量が少ないほど、厚みの変化が少なく、良好な結果が得られている。以上の結果から、導電剤量が活物質量に対して3重量%以下のときに、総じて良好な結果が得られると考えられる。

実施例 3

〈結着剤量の検討〉

実施例1でかなり良好な特性が得られた電池dの活物質を用い、活物質重量に対する結着剤量（重量%）を表3に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様の電池を作製し、同様の試験を行った。結果を表3に示す。

表 3

	結着剤量 (重量%)	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)	レート特性 (%)
電池m	0.5	70	0.62	92
電池n	1	75	0.60	92
電池o	4	83	0.58	90
電池p	5	83	0.55	84

表3において、容量維持率の観点からは、結着剤量が多いほど良好な結果が得られている。しかし、結着剤量が活物質量に対して5重量%の電池pでは、レート特性が不十分であった。これは、活物質や導電剤の表面を被覆する結着剤の量が多いほど、副反応が抑えられて容量維持率が高くなるが、その反面、分極が大きくなつてレート特性が低下するためである。一方、電池厚みの観点からは、結着剤量が多いほど厚みの変化が少なく、良好な結果が得られている。以上の結果から、結着剤量が活物質量に対して1～4重量%のときに、総じて良好な結果が得られる

と考えられる。

実施例 4

＜結着剤の分子量の検討＞

実施例 1 でかなり良好な特性が得られた電池 d の活物質を用い、結着剤の重量平均分子量を表 4 に示すように変化させたこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製し、同様の試験を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

	結着剤分子量	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)	レート特性 (%)
電池 q	100000	72	0.63	92
電池 r	150000	79	0.61	92
電池 s	350000	78	0.59	90
電池 t	400000	76	0.55	83

表 4 において、容量維持率等の観点からは、結着剤の重量平均分子量が 150000 以上の場合に良好な結果が得られている。しかし、結着剤の重量平均分子量が 400000 の電池 t では、レート特性が不十分であった。一方、電池厚みの観点からは、結着剤の分子量によってさほど差は見られなかった。以上の結果から、結着剤の重量平均分子量は 150000 以上 350000 以下が好ましいと考えられる。

実施例 5

＜非水溶媒の検討＞

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1 : 3

の混合溶媒と、 γ -アブチロラクトン (G B L) と、ビニレンカーボネートとを混合した後、得られた4種の混合溶媒に1. 0 m o l / リットルの濃度でLiPF₆を溶解した非水電解質を用いたこと以外、実施例1の電池dと同様にして、電池u～xを作製した。電池u～xには、実施例1と同様の試験を施した。結果を表5に示す。なお、G B Lの混合溶媒中の含有率は表5に示した通りである。ビニレンカーボネートの混合溶媒中の含有率は2体積%とした。

表 5

	G B L含有率 (重量%)	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)
電池u	0.5	81	0.31
電池v	30	82	0.22
電池w	70	84	0.19
電池x	80	85	0.18

表5の結果より、非水溶媒に γ -アブチロラクトンを混合した非水電解質を用いた場合、容量維持率と電池厚みの両方において、より良好な特性が得られた。これは、保存時のガス発生を低減できることによるものと考えられる。また、非水溶媒中の γ -アブチロラクトンの含有量を検討した結果、0.5重量%以上で電池厚みの増加を抑制する効果が得られることがわかった。

実施例6

〈負極炭素材料の検討〉

平均粒径 20 μ m の鱗片状黒鉛 95 重量部を、石油ピッチ 5 重量部と混合し、800 °C で 3 時間焼成することにより、鱗片状黒鉛粒子の表面の少なくとも一部を非晶質炭素で被覆した。こうして得られた炭素材料を、鱗片状黒鉛の代わりに用いたこと以外、実施例 1 の電池 d と同様にして、電池 y を作製した。電池 y には実施例 1 と同様の試験を施した。結果を表 6 に示す。

表 6

	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)
電池 y	85	0.51

表 6 の結果より、電池 y では、負極に鱗片状黒鉛を用いた電池に比べて、容量維持率と電池厚みの両方において良好な特性が得られた。これは、黒鉛の表面を非晶質炭素で被覆することによって、負極の劣化が抑制されたためと考えられる。

実施例 7

＜正極活物質への元素 M の添加の検討＞

硫酸コバルトと硫酸マグネシウムを溶解させた混合水溶液の代わりに、硫酸コバルトと硫酸マグネシウムと、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウムおよび硫酸マンガンのいずれかとを所定の濃度で溶解させた混合水溶液を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして活物質の前駆体を合成した。ついで、前駆体と炭酸リチウムとを所定のモル比で混合し、得られた混合物に実施例 1 と同様の操作を施して、表 7 に挙げた化学式で示される正極活物質を得た。

表 7 に示す正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 の電池 d と同様にして、電池 z および A～Y を作製した。これらの電池には、実施例 1 と同様の試験を施した。結果を表 7 に示す。

表 7

	正極活物質	容量維持率 (%)	保存後の電池厚み増加 (mm)
電池 Z	$\text{LiCo}_{0.93}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	79	0.65
電池 A	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$	78	0.72
電池 B	$\text{LiCo}_{0.78}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$	76	0.84
電池 C	$\text{LiCo}_{0.73}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$	74	0.98
電池 D	$\text{LiCo}_{0.68}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	68	1.25
電池 E	$\text{LiCo}_{0.93}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	81	0.58
電池 F	$\text{LiCo}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	83	0.57
電池 G	$\text{LiCo}_{0.73}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$	84	0.59
電池 H	$\text{LiCo}_{0.68}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$	86	0.55
電池 I	$\text{LiCo}_{0.93}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	82	0.57
電池 J	$\text{LiCo}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	83	0.56
電池 K	$\text{LiCo}_{0.73}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	85	0.59
電池 L	$\text{LiCo}_{0.68}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	86	0.55
電池 M	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	80	0.55
電池 N	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$	78	0.62
電池 O	$\text{LiCo}_{0.79}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$	76	0.73
電池 P	$\text{LiCo}_{0.74}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$	75	0.88
電池 Q	$\text{LiCo}_{0.69}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	67	1.20
電池 R	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	82	0.49
電池 S	$\text{LiCo}_{0.84}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	84	0.50
電池 T	$\text{LiCo}_{0.74}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$	85	0.51
電池 U	$\text{LiCo}_{0.69}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$	86	0.50
電池 V	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	83	0.50
電池 W	$\text{LiCo}_{0.84}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	84	0.51
電池 X	$\text{LiCo}_{0.74}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	85	0.52
電池 Y	$\text{LiCo}_{0.69}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	86	0.49

電池 z、A～C、M～Pは、ニッケルを添加した正極活物質を用いているため、原料のコストを下げることができた。また、電池特性は、正極活物質にニッケルを添加しない電池 d とほぼ同様であった。ただし、電池 D、Q の特性が低下したことから、ニッケルの添加量は、コバルト、マグネシウム、ニッケルの合計量に対して 5～25 モル% が最適であった。

電池 E～H、R～Uは、アルミニウムを添加した正極活物質を用いているため、活物質自体の容量が下がり、例えば電池 E の容量は電池 d に比べて 5% 低下したが、容量維持率は向上した。

しかし、電池 H、U のようにコバルト、マグネシウム、アルミニウムの合計量に対してアルミニウムを 30 モル% も添加すると、電池容量が 15% も低下した。従って、アルミニウムの添加量は、コバルト、マグネシウム、アルミニウムの合計量に対して 25 モル% 以下が最適であった。

マンガンを添加した正極活物質を用いた電池 I～L、V～Y では、アルミニウムを添加した正極活物質を用いた電池 E～H、R～U とほぼ同等の特性および傾向が見られた。

産業上の利用の可能性

本発明においては、化学式 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_bO_c$ (M は、Ni、Mn および Al より選ばれる少なくとも 1 種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表される正極活物質を用いる。従って、本発明の好ましい態様によれば、レート特性に優れ、高温保存による容量低下が少なく、ガス発生による電池の膨れも少ない、信頼性に優れたりチウムイオン二次電池を提供することができる。

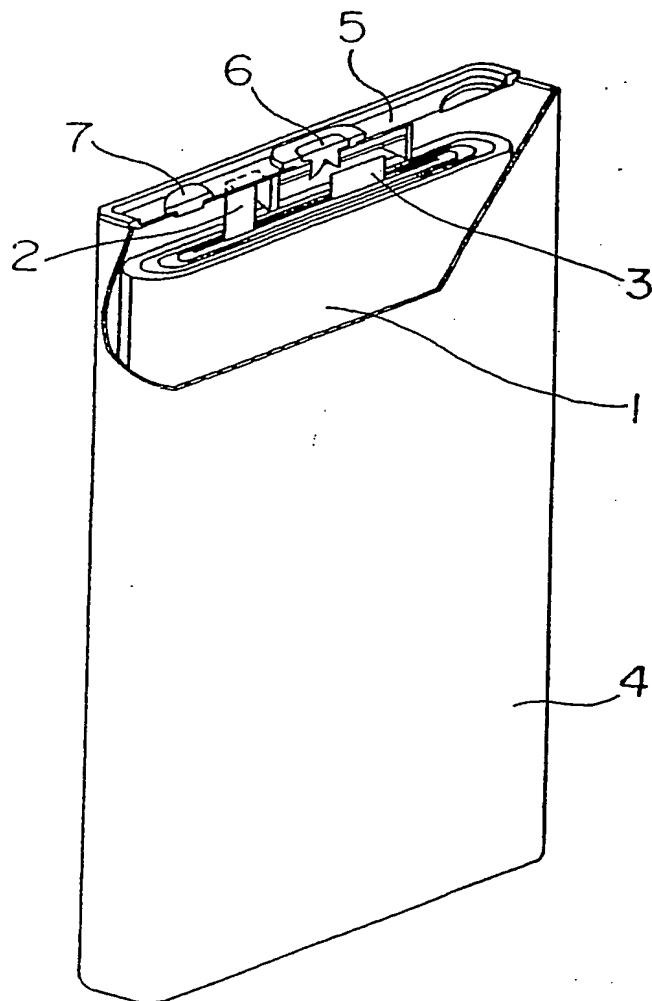
請 求 の 範 囲

1. 正極、負極および非水電解質からなり、
前記正極は、正極活物質と、結着剤とを含み、
前記正極活物質は、化学式 $L_i_a (Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_{b}O_c$ (Mは、
Ni、MnおよびAlより選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、
 $0.005 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、
 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有
複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池。
2. さらに、前記正極、前記負極および前記非水電解質を収容する電池
ケースを有し、前記電池ケースが、角薄形または薄形である請求の範囲
第1項記載のリチウムイオン二次電池。
3. 前記電池ケースが、アルミニウムまたはアルミニウムを含む合金から
なる請求の範囲第2項記載のリチウムイオン二次電池。
4. 前記正極が、さらに、前記正極活物質100重量部あたり、3重量
部以下の導電剤を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。
5. 前記正極に含まれる前記結着剤の量が、前記正極活物質100重量
部あたり、1重量部以上4重量部以下である請求の範囲第1項記載のリ
チウムイオン二次電池。
6. 前記結着剤が、ポリフッ化ビニリデンからなり、前記ポリフッ化ビ
ニリデンの重量平均分子量が150000以上350000以下である
請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。
7. 前記非水電解質が、非水溶媒と、リチウム塩とからなり、前記非水
溶媒が、アーブチロラクトンおよび/またはアーブチロラクトン誘導体
からなる請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。
8. 前記負極が、炭素粒子を含み、前記炭素粒子が、核粒子および前記

核粒子表面の少なくとも一部を被覆する非晶質炭素からなり、前記核粒子が黒鉛からなる請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-319652 A (Sony Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0059] to [0083] & US 2002/37456 A1	1, 4-6
Y	EP 997960 A2 (Kabushiki Kaisha TOSHIBA), 03 May, 2000 (03.05.00), Claim 1; Par. No. [0005] & JP 2000-235868 A Claim 1; Par. Nos. [0008], [0065]	2, 3, 7, 8
Y	JP 05-307959 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19.11.93), Par. Nos. [0019] to [0023] (Family: none)	2, 3, 7
		8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 14 February, 2003 (14.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-217604 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 27 August, 1993 (27.08.93), Par. No. [0006] & DE 4307741 A	8
Y	JP 05-121066 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 May, 1993 (18.05.93), Claim 1 (Family: none)	8
P,X	JP 2002-270176 A (Sony Corp.), 20 September, 2002 (20.09.02), Par. Nos. [0069] to [0071] (Family: none)	1, 4-6
P,X	JP 2002-231246 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 August, 2002 (16.08.02), Claim 1; Par. No. [0070] (Family: none)	1, 4-6
P,X	JP 2002-198051 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 July, 2002 (12.07.02), Claim 1; Par. Nos. [0030] to [0046] (Family: none)	1, 4-6
A	JP 10-1316 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 05-242891 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 September, 1993 (21.09.93), Claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 06-168722 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Claim 1; Par. Nos. [0005], [0013] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58, 4/02, 4/62, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58, 4/02, 4/62, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-319652 A (ソニー株式会社), 2001.11.16, 請求項 1, 2, 【0059】～【0083】 & US 2002/37456 A1	1, 4-6 2, 3, 7, 8
Y	EP 997960 A2 (Kabushiki Kaisha TOSHIBA), 2000.05.03, 請求項 1, [0005] & JP2000-235868 A, 請求項 1, 【0008】, 【0065】	2, 3, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X 3132



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 05-307959 A (三菱油化株式会社), 1993. 11. 19, 【0019】～【0023】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 05-217604 A (三菱油化株式会社), 1993. 08. 27, 【0006】 & DE 4307741 A	8
Y	JP 05-121066 A (旭化成工業株式会社), 1993. 05. 18, 請求項1 (ファミリーなし)	8
P, X	JP 2002-270176 A (ソニー株式会社), 2002. 09. 20, 【0069】～【0071】 (ファミリーなし)	1, 4-6
P, X	JP 2002-231246 A (戸田工業株式会社), 2002. 08. 16, 請求項1, 【0070】 (ファミリーなし)	1, 4-6
P, X	JP 2002-198051 A (松下電器産業株式会社), 2002. 07. 12, 請求項1, 【0030】～【0046】 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	JP 10-1316 A (堺化学工業株式会社), 1998. 01. 06, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 05-242891 A (三洋電機株式会社), 1993. 09. 21, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 06-168722 A (日本電池株式会社), 1994. 06. 14, 請求項1, 【0005】 , 【0013】 (ファミリーなし)	1-8